

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-060689

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl.

C08G 59/30

C08G 59/14

C08G 59/50

C08G 59/62

(21)Application number : 09-218632

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 13.08.1997

(72)Inventor : YOSHIZAWA MASAKAZU

(54) FLARE-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compsn. which gives a cured item excellent in flame retardance, moisture resistance, and heat resistance by compounding an epoxy resin having phenylphosphonic ester structures in the molecule and a curative as the essential ingredients.

SOLUTION: This compsn. contains an epoxy resin and a curative as the essential ingredients. The epoxy resin has phenylphosphonic ester structures in its molecule pref. in a content of 1-10 wt.%, still pref. 1-5 wt.%, in terms of phosphorus atom, is obtd. pref. by reacting a bisphenol epoxy resin and/or a novolak epoxy resin with a phenylphosphonic acid compd. (e.g. phenylphosphonic or diphenylphosphonic acid) and pref. has an epoxy equivalent of 100-1,000 g/eq, still pref. 150-500 g/eq. The curative is pref. the one contg. nitrogen atoms, still pref. is a guanidine deriv. This compsn. is useful for laminates and sealants in electrical insulation fields.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The epoxy resin (A) which has phenylphosphonic acid ester structure in the molecular structure, and the fire-resistant epoxy resin constituent characterized by using a curing agent (B) as an indispensable component.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 whose phenyl phosphoric ester structure in an epoxy resin (A) is diphenyl phosphonate structure.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 or 2 whose epoxy resin (A) is the range where the weight per epoxy equivalent serves as 100 – 1000 g/eq.

[Claim 4] The constituent according to claim 1, 2, or 3 which is the range where the content of the phenylphosphonic acid ester structure in an epoxy resin (A) becomes 1 – 10 % of the weight with the Lynn atom content.

[Claim 5] The constituent according to claim 1, 2, or 3 whose epoxy resin (A) is what an epoxy resin (a1) and phenylphosphonic acid (a2) are made to react, and is obtained.

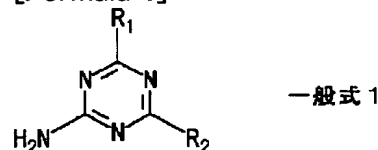
[Claim 6] The constituent according to claim 5 whose epoxy resins (a1) are a bisphenol mold epoxy resin and/or a novolak mold epoxy resin.

[Claim 7] The constituent according to claim 5 whose curing agent (B) is a thing containing a nitrogen atom.

[Claim 8] The constituent according to claim 7 whose curing agent (B) is a guanidine derivative.

[Claim 9] The constituent according to claim 7 whose curing agent (B) is a condensation reaction object with phenols, aldehydes, and the compound expressed with the following general formula 1.

[Formula 1]



(R1 and R2 are a hydrogen atom, an alkyl group, a phenyl group, hydroxyl, a hydroxyalkyl radical, an ether group, an ester group, an acid radical, a partial saturation radical, a cyano group, or an amino group among a formula.)

[Claim 10] The constituent of any one publication of claim 1–9 which contains a hardening accelerator (D) further in addition to an epoxy resin (A) and a curing agent (B).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Since the hardened material which became [to give fire retardancy] possible and was collectively excellent also in thermal resistance and moisture resistance by the non-halogenating formula (halogen free-lancer) is obtained, this invention relates to a fire-resistant epoxy resin constituent effective in the closure ingredient and laminate (printed wired board) which are various applications, such as a closure ingredient, a laminate, and a coating, especially an electronic way for electrical and electric equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] The epoxy resin is broadly used centering on the outstanding adhesion, an electrical property (insulation), therefore electric electronic ingredient components.

[0003] Since [with which these electrical-and-electric-equipment electronic ingredient components are represented by a glass epoxy laminate and IC sealing agent] high fire retardancy (UL:V -0) is searched for like, the usually halogenated epoxy resin is used. For example, in the glass epoxy laminate, the epoxy resin generally permuted with the bromine is used as the main raw material component as FR-4 grade by which flameproofing was carried out, and the epoxy resin which mixed various epoxy resins, and the curing agent for epoxy resins are blended with this, and it is used for it.

[0004] However, the toxicity of organic halogen matter which is represented by dioxin poses a big problem, from the bad influence to dependability etc., the amount of the halogen used is reduced, a halogen can be substituted, and also the flame retarder which used the compound, or other fire-resistant formulas are called for strongly over a long period of time [electric].by halogen dissociation at the time of the elevated temperature in an IC package in recent years.

[0005] As a technique replaced with the fire-resistant formula by such halogen, the technique using the reactant of phosphoric ester and a bromination epoxy resin as an epoxy resin used as base resin is indicated by the ***** cage which adds flame retarders, such as for example, the Lynn system compound, and JP,63-3016,A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the approach of adding the Lynn system compound as a flame retarder was a thing inferior to basic properties, such as causing the fall of crosslinking density, and the extreme heat-resistant fall by the plastic effectiveness of the Lynn system compound, although fire-resistant effectiveness was good.

[0007] On the other hand, the approach using phosphoric ester given in JP,63-3016,A and the reactant of a bromination epoxy resin had the technical problem that moisture resistance and thermal resistance were remarkably inferior in a hardened material property.

[0008] As a fire-resistant formula replaced with a halogen, the technical problem which this invention tends to solve is to offer the fire-resistant epoxy resin constituent excellent in the hardened material engine performance of moisture resistance and thermal resistance while it is excellent in fire retardancy.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. came to complete header this invention for the moisture resistance made into the fault in the Lynn content epoxy resin and a heat-resistant fall being improvable while being able to discover the fire-resistant effectiveness which was excellent by using the Lynn atom content epoxy resin which an epoxy resin and phenylphosphonic acid are

made to react and is obtained as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved as base resin.

[0010] That is, this invention relates to the epoxy resin (A) which has phenylphosphonic acid ester structure in the molecular structure, and the fire-resistant epoxy resin constituent characterized by using a curing agent (B) as an indispensable component.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The epoxy resin (A) used by the manufacture approach of this invention has phenylphosphonic acid ester structure in the molecular structure, and can make the fire retardancy, the moisture resistance, and thermal resistance which this described above have.

[0012] That is, the damp-proof fall (degradation by hydrolysis) by the phosphorus compounds said conventionally is [both] improvable by introducing the structure concerned into the part in epoxy resin structure by the thing which can improve thermal resistance and for which it has a phenyl group. Namely, although moisture resistance and the property in heat-resistant (at least Tg beyond a processing condition) both sides are needed and it is in the electric electronic field since high-temperature/high humidity treatment, boiling processing, and PCT (pressure cooker test) processing are performed Since the epoxy resin which an epoxy resin, a conventional phosphoric acid, or conventional phosphoric ester was made to react, and was obtained had moisture resistance and bad heat-resistant (Tg), by the time there is a problem and it was put in practical use by the thermal resistance after moisture absorption (pewter-proof nature), it had not resulted. This invention will not be able to satisfy these demand characteristics without introducing the above-mentioned phenylphosphonic acid ester structure into epoxy resin structure.

[0013] Especially as a content in the epoxy resin (A) of the phenylphosphonic acid ester structure concerned, although not restricted, it is desirable from the point that it becomes fire retardancy and what is [a damp-proof and heat-resistant improvement effect] remarkable that it is 1 - 10 % of the weight as a Lynn atom content. 1 - 5% of the weight of the range is desirable especially from the point that such effectiveness becomes remarkable especially.

[0014] Since the one where weight per epoxy equivalent is lower becomes good [thermal resistance or mechanical strength], the epoxy resin (A) used by this invention has the more desirable range of a point to 500g [150-]/eq weight per epoxy equivalent excels [eq] in the balance of the adhesion in a laminate application, and thermal resistance also in 100 - 1500 g/eq, for example.

[0015] Although the process is not specified, such an epoxy resin (A) especially can make an epoxy resin (a1) and phenylphosphonic acid (a2) able to react, and can be obtained easily. That is, each product by the reaction concerned can use the epoxy resin (A) in this invention preferably.

[0016] When it is not limited and uses [for example,] it as a halogen free-lancer's ****-ized epoxy resin especially as an epoxy resin (a1) here, it is desirable to use halogen atom a non-containing epoxy resin. in this case, an epoxy resin usually comes out not to mention what may contain a part for such chlorine, although the amount of [of a minute amount] chlorine may remain in an epoxy resin since epichlorohydrin is made to react and it compounds. However, when targeted at a halogen free-lancer, it is desirable to reduce such an impurity chlorine component with a natural thing, and it is desirable that it is specifically 5000 ppm or less of chlorinity.

[0017] Moreover, in this invention, when it has a halogen atom as an epoxy resin (a1), the halogen content can be reduced conventionally.

[0018] As such an epoxy resin (a1), it is bisphenol mold epoxy resins, such as the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, the bisphenol A D mold epoxy resin, a tetramethyl bisphenol A mold epoxy resin, and a bisphenol smooth S form epoxy resin, and [0019], for example.

Novolak mold epoxy resins, such as a phenol novolak mold epoxy resin, polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac, the bisphenol A novolak mold epoxy resin, and bisphenol A D novolak resin, [0020] Naphthalene system epoxy resins, such as 1, 6-diglycidyl oxy-naphthalene mold epoxy resin, 1-(2, 7-diglycidyl oxy-naphthyl)-1-(2-glycidyloxy naphthyl) methane, 1, and 1-screw (2, 7-diglycidyl oxy-naphthyl) methane, 1, and 1-screw (2, 7-diglycidyl oxy-naphthyl)-1-phenyl-methane,

[0021] Ring type aliphatic series epoxy resins, such as an epoxy resin which has a cyclohexene oxide radical, an epoxy resin which has a tricyclo decene oxide radical, an epoxy resin which has a cyclopentene oxide radical, and an epoxidation object of a dicyclopentadiene, [0022] Phthalic-acid diglycidyl ester, tetrahydrophthal acid diglycidyl ester, Diglycidyl hexahydrophthalate, a diglycidyl p-oxy-benzoic acid, Glycidyl ester mold epoxy resins, such as dimer acid glycidyl ester and triglycidyl

ester, Diglycidyl aniline, tetraglycidyl ether amino diphenylmethane, Glycidyl amine mold epoxy resins, such as triglycidyl para aminophenol, triglycidyl-para aminophenol, tetraglycidyl metaxylylene diamine, a diglycidyl toluidine, and a tetraglycidyl ether bis-aminomethyl cyclohexane, [0023] Heterocycle type epoxy resins, such as hydantoin mold epoxy resins, such as diglycidyl hydantoin and glycidyl glycide OKISHIARUKIRU hydantoin, triallyl isocyanurate, and triglycidyl isocyanurate, [0024] 2 functionality epoxy resins other than the above of resorcinol diglycidyl ether, the diglycidyl ether of 1-6 dihydroxy naphthalene, dimethyl bisphenol C diglycidyl ether, etc., [0025] FUROROGU ricinoleic triglycidyl ether, trihydroxy biphenyl triglycidyl ether, Trihydroxy phenylmethane triglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, 2-[4-(2, 3-epoxy propoxy) phenyl]-2-[4-[1 and 1-screw [4-(2, 3-epoxy propoxy) phenyl] ethyl] phenyl] propane, Three organic-functions mold epoxy resins, such as 1 and 3-screw [4-[1-[4-(2, 3-epoxy propoxy) phenyl]-1-[4-[1-[4-(2, 3-epoxy propoxy) phenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethyl] phenoxy]-2-propanol, [0026] Four organic-functions mold epoxy resins, such as tetra-hydroxyphenyl ethane tetraglycidyl ether, a tetraglycidyl ether benzophenone, bis-resorcinol tetraglycidyl ether, and a tetra-glycidoxy biphenyl, etc. are mentioned.

[0027] These epoxy resins (A) are not limited only to one kind in the use, and may use two or more kinds together.

[0028] Also in these, in especially a laminate application, the point of excelling in mechanical strength and adhesion to a bisphenol mold epoxy resin is desirable, and a novolak mold epoxy resin is desirable from a heat-resistant point. Moreover, the mixture of a bisphenol mold epoxy resin and a novolak mold epoxy resin is desirable from the point of excelling in mechanical strength, adhesion, and heat-resistant engine-performance balance. Moreover, it is the epoxy resin which has an aromatic series nucleus, and since what does not have the alkyl group as a substituent on this nucleus is excellent in fire retardancy, it is desirable. Moreover, the thing of the Chisso atom content represented by the amine mold epoxy resin about fire retardancy is [that fire retardancy is easy to be acquired from the synergistic effect with Lynn] more desirable.

[0029] Moreover, in the reaction concerned, 1 organic-functions epoxy resins, such as n-butyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycidyl ether, styrene oxide, phenyl glycidyl ether, cresyl glycidyl ether, P.Sec-buthylphenyl glycidyl ether, glycidyl methacrylate, and vinyl cyclohexene monoepoxide, may be used together with the above-mentioned epoxy resin (a1).

[0030] Moreover, as for the epoxy resin (a1) explained in full detail, it is desirable that it is the weight per epoxy equivalent 100 - 500 g/eq from the point made in the proper range which mentions later the weight per epoxy equivalent of the epoxy resin (A) finally obtained.

[0031] Next, the phenylphosphonic acid ester which the phenylphosphonic acid and the derivative of a non-halogen are mentioned, for example, is represented by phenylphosphonic acid, diphenyl phosphonic acid, and others as a derivative as phenylphosphonic acid (a2) at dimethyl

phenylphosphonate is mentioned.
 [0032] the reaction condition at the time of making an epoxy resin (a1) and phenylphosphonic acid (a2) react in this invention — for example, the need — although there will be especially no limit if it is the conditions from which sufficient rate of graft-izing is obtained, and gelation does not take place, it is desirable to make the above-mentioned raw material react on 20-200-degree C temperature conditions under existence of a catalyst if needed.

[0033] In the reaction concerned, although a reaction may advance also with a non-catalyst, it is desirable to use a catalyst. As an usable catalyst, quaternary ammonium salt, such as tertiary amines, such as alkali-metal hydroxides, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, triethylamine, and benzyl dimethylamine, and tetramethyl ammoniumchloride, an imidazole compound, triphenyl phosphine, etc. are mentioned, for example.

[0034] Moreover, in the manufacture approach of the Lynn content epoxy resin in this invention, you may react under organic solvent existence if needed. Although not limited especially as a solvent which can be used, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butanol, methoxy propanol, methyl cellosolve, ethyl carbitol, ethyl acetate, a xylene, toluene, a cyclohexanol, N.N-dimethylformamide, etc. are mentioned, for example.

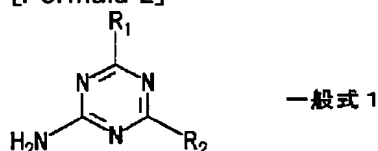
[0035] Next, although it is not limited, and all can be used especially as a curing agent (B) used by this invention if it is a common curing agent for epoxy resins For example, guanidine derivatives, such as a dicyandiamide, guanidine, an imidazole, BF₃ Latency amine system curing agents, such as — amine complex and a guanidine derivative, Aromatic amine, such as a meta-phenylenediamine, diamino diphenylmethane, and diaminodiphenyl sulfone, The curing agent, phenol novolak resin

containing nitrogen atoms, such as cyclo phosphazene oligomer, Novolak resin, such as cresol novolak resin and bisphenol A novolak resin, Polyamide resin, a maleic anhydride, phthalic anhydride, anhydrous hexahydrophthalic acid, The compound which has acid-anhydride system curing agents, such as pyromellitic dianhydride, phenol structure, and a triazine ring, the mixture of phenols and a triazine ring, the mixture of phenols, a triazine ring, and aldehydes, etc. are mentioned. These curing agents may be used independently or may be used together two or more sorts.

[0036] What contains a nitrogen atom from the point whose **** effectiveness improves in multiplication especially also in these is desirable, and the compound which has a dicyandiamide, and phenol structure and a triazine ring especially is desirable. Moreover, a dicyandiamide becomes still better [preservation stability]. On the other hand, although not restricted especially as a compound which has phenol structure and a triazine ring, as for hardened material engine performance, such as thermal resistance and moisture resistance, and fire retardancy, it is desirable that it is a condensate with the compound expressed with phenols, aldehydes, and the following general formula 1 from the point which becomes it is remarkable and good.

[0037]

[Formula 2]



[0038] (The inside of a formula, and R1 and R2 are a hydrogen atom, an alkyl group, a phenyl group, hydroxyl, a hydroxyalkyl radical, a ether group, an ester group, an acid radical, a partial saturation radical, a cyano group, or an amino group)

[0039] In addition to the epoxy resin (A) and curing agent (B) which have the above-mentioned phenylphosphonic acid ester structure in the molecular structure, the constituent of this invention can use a hardening accelerator (C) together if needed further.

[0040] As a hardening accelerator (C) which can be used, tertiary amine, such as benzyl dimethylamine, an imidazole, an organic-acid metal salt, Lewis acid, amine complex salt, etc. are mentioned, and, specifically, not only independent but two or more sorts of concomitant use is possible for these.

[0041] In the fire-resistant epoxy resin constituent of this invention, a solvent may be further used together, and it is not limited especially, but various things can be used if needed. For example, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butanol, methoxy propanol, methyl cellosolve, ethyl carbitol, ethyl acetate, a xylene, toluene, a cyclohexanol, N,N-dimethylformamide, etc. are mentioned, and these solvents can also be suitably used as a partially aromatic solvent two sorts or beyond it.

[0042] Various additives, a flame retarder, a bulking agent, etc. can be further blended with the ***** epoxy resin constituent of this invention suitably if needed.

[0043] Especially the fire-resistant epoxy resin constituent of this invention is very useful as the electric laminate from the engine performance of excelling in fire retardancy, thermal resistance, and moisture resistance, especially an object for glass epoxy laminates, although an application is not restricted. As an approach of manufacturing an electric laminate from the constituent of this invention, an epoxy resin (A), a curing agent (B), a hardening accelerator (C), and an organic solvent are blended, and it considers as a varnish, for example, and it sinks into substrates, such as glass fabrics, at a rate used as the 30 - 70 % of the weight of the amounts of resin, this varnish is made into prepreg at them, and the method of carrying out hot press of the 1-10 sheets of this prepreg, and subsequently, obtaining them is mentioned.

[0044] Moreover, the constituent of this invention can be used for various applications other than the above-mentioned electric laminate application, such as adhesives, casting, and a coating, with a curing agent and combination. That is, the constituent of this invention can offer the epoxy resin constituent for covering which also fits a resist and a coating application since the fire-resistant hardened material of the non-halogen system excellent in thermal resistance can be obtained, and it is suitable for the application of the closure, a coating, etc., especially IC sealing agents and excels in metal adhesion further.

[0045]

[Example] Next, the example of reference, an example, and the example of a comparison explain this invention concretely. In addition, unless the "section" and "%" have a notice especially in an example, they are weight criteria altogether.

[0046] With the bisphenol A mold epoxy resin 70 section of 190, weight per epoxy equivalent made the phenol novolak mold epoxy resin 30 section of 188, and the phenylphosphonic acid 15 section react at 140 degrees C under catalyst existence for 5 hours, and synthetic example 1 weight per epoxy equivalent obtained the epoxy resin of the purpose of 2.5% of Lynn contents by weight per epoxy equivalent 350. Hereafter, this is written as resin (A-1).

[0047] Synthetic example 2 weight per epoxy equivalent made the phenol novolak mold epoxy resin 79 section of 188, and the diphenyl phosphonic acid 21 section react at 140 degrees C under catalyst existence for 5 hours, and obtained the epoxy resin of the purpose of 3.0% of Lynn contents by weight per epoxy equivalent 310. Hereafter, this is written as resin (A-2).

[0048] The bisphenol A mold epoxy resin 100 section of the synthetic example 3 weight per epoxy equivalent 189 and the monobutyl phosphate 16 section were made to react at 80 degrees C under catalyst existence for 5 hours, and weight per epoxy equivalent obtained the objective-tree fat of 390 at 2.6% of P contents. Hereafter, this is written as resin (A-3).

[0049] The bisphenol A mold epoxy resin 40 section of the synthetic example 4 weight per epoxy equivalent 475 and the epoxy resin 40 section of weight per epoxy equivalent 189 were mixed, and the epoxy resin of weight per epoxy equivalent 330 was obtained. This is written as (A-4) below.

[0050] The formalin 29 section and the triethylamine 0.47 section were added to the synthetic example 5 phenol 94 section 41.5%, and it was made to react at 80 degrees C for 3 hours. After adding the melamine 19 section and making it react for further 1 hour, it was made to react for 2 hours, carrying out a temperature up to 120 degrees C, and holding temperature removing water under ordinary pressure. The temperature up was carried out over 2 hours to 180 degrees C, removing water under ordinary pressure, subsequently the phenol unreacted under reduced pressure was removed, and the phenol resin constituent of 136 degrees C of softening temperatures was obtained. Hereafter, this is written as (C-1).

[0051] the curing agent dicyandiamide and hardening-accelerator 2-ethyl-4-methylimidazole in which it was made to dissolve in each resin (A-1) obtained in an example 1 - the examples 1-2 of 2 composition, and each ** by the methyl ethyl ketone, and - (A-2) was dissolved beforehand subsequently to methyl cellosolve and dimethylformamide — in addition, a nonvolatile matter (NV) — 55% — the mixed solution was prepared. It was made a rate from which the active hydrogen equivalent turns into 0.5Eq to the epoxy group in an epoxy resin as an amount of the curing agent in this case, and the hardening promotion dose was made into the rate that the gel time of prepreg becomes 120 seconds at 170 degrees C.

[0052] The appropriate back, using each mixed solution, it was made to sink into glass-fabrics WE-18K-104-BZ2 [the Nittobo Co., Ltd. make] which is a base material, 160 degrees C was dried for 3 minutes, and the prepreg of 40% of pitches was produced. Subsequently, the obtained prepreg was stiffened whenever [nine sheet superposition, pressure 3.9 MN/m², and stoving temperature] on the conditions for 170 degrees C, and heating time 120 minutes, and the laminate was produced.

[0053] About each obtained laminate, each physical properties of fire retardancy, Tg (glass transition temperature), the Peel reinforcement, and flexural strength were examined. The result is shown in the 1st table. In addition, each trial followed the following approaches.

[Fire retardancy] It measures by the conformity [Tg(glass transition temperature)] DMA method to UL Temperature up speed 3 degree C / min [the Peel reinforcement] It was based on JIS-K6481.

[0054] the phenol resin (C-1) and hardening-accelerator 2-ethyl-4-methylimidazole which were obtained in the synthetic example 3 as a curing agent using each resin (A-2) obtained in the example 2 of example 3 composition — in addition, the nonvolatile matter (NV) prepared the mixed solution like 55% by the methyl ethyl ketone. It was made a rate from which the active hydrogen equivalent turns into 1.0Eq to the epoxy group in an epoxy resin as an amount of the curing agent in this case, and the hardening promotion dose was made into the rate that the gel time of prepreg becomes 120 seconds at 170 degrees C.

[0055] The appropriate back, using each mixed solution, it was made to sink into glass-fabrics WE-18K-104-BZ2 [the Nittobo Co., Ltd. make] which is a base material, 160 degrees C was dried for 3

minutes, and the prepreg of 40% of pitches was produced. Subsequently, the obtained prepreg was stiffened whenever [nine sheet superposition, pressure 3.9 MN/m², and stoving temperature] on the conditions for 170 degrees C, and heating time 120 minutes, and the laminate was produced.

[0056] About each obtained laminate, each physical properties of fire retardancy, T_g (glass transition temperature), water absorption, and pewter-proof nature were examined. The result is shown in the 1st table. In addition, each trial followed the following approaches.

[Fire retardancy] It measures by the conformity [T_g(glass transition temperature)] DMA method to UL. It is measured using weight change (wt%) before and after processing with 121 degrees C / 100% of humidity in temperature up speed 3 degree-C/min [water absorption] PCT (pressure cooker trial) as water absorption.

The dipping of the laminate after a [pewter-proof nature] ordinary state and PCT processing was carried out to the 260-degree C pewter bath for 30 seconds, and the change of state was observed in accordance with the following criteria.

[0057]

O : with no appearance change.

** : They are those with measling a part.

x : Blistering generating.

[0058] It evaluated by producing a varnish and a laminate like examples 1-2 except using the epoxy resin obtained in the example of example of comparison 1 composition (A-3).

[0059] It evaluated by producing a varnish and a laminate like examples 1-2 using the epoxy resin obtained in the example of example of comparison 2 composition (A-4) except blending tricresyl phosphate (the 20 sections; 8% of Lynn contents) further.

[0060]

[Table 1]

第 1 表

	実 施 例			比較例	
	1	2	3	1	2
エポキシ樹脂 [固形分]					
(A-1) (部)	100	—	—	—	—
(A-2) (〃)	—	100	100	—	—
(A-3) (〃)	—	—	—	100	—
(A-4) (〃)	—	—	—	—	100
トリクレシルフェート (〃)					20
エポキシ当量	350	310	310	390	330
ガラス転移温度 (〃)	3.0	3.4		2.7	3.2
C-1 (〃)			38.5		
難燃性 (UL)	94V0	94V0	94V0	94V1	94HB
ガラス転移温度 T _g (°C)	160	170	160	110	90
[DMA 法]					
吸水率 PCT121°C/2hr 後	0.90	0.90	0.85	2.50	2.65
耐湿耐ハンダ性 常態	◎	◎	◎	×	×
PCT121°C/2hr 後	◎	◎	◎	×	×

[0061]

[Effect of the Invention] According to this invention, as a fire-resistant formula replaced with a halogen, while excelling in fire retardancy, the fire-resistant epoxy resin constituent excellent in the hardened material engine performance of moisture resistance and thermal resistance can be offered.

[0062] Therefore, the constituent of this invention can especially be used for various fields, such as an electric electron, adhesives, casting, and a coating, and is useful as the laminate which is an electrical insulation material application, a sealing agent application, especially an electric laminate.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-60689

(43)公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 59/30
59/14
59/50
59/62

C 0 8 G 59/30
59/14
59/50
59/62

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-218632

(22)出願日 平成9年(1997) 8月13日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 吉沢 正和

千葉県市原市村上1799-1-101

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 難燃性、耐湿性及び耐熱性という硬化物性能に優れた難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂とフェノールノボラック型エポキシ樹脂とフェニルホスホン酸との反応させて得られるエポキシ樹脂を主剤として使用。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェニルホスホン酸エステル構造を分子構造中に有するエポキシ樹脂(A)と、硬化剤(B)とを必須成分とすることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂(A)中のフェニルリン酸エステル構造が、ジフェニルホスホン酸エステル構造である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 エポキシ樹脂(A)が、そのエポキシ当量が100~1000g/eqとなる範囲である請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂(A)中のフェニルホスホン酸エステル構造の含有率が、リン原子含有量で1~10重量%となる範囲である請求項1、2又は3記載の組成物。

【請求項5】 エポキシ樹脂(A)が、エポキシ樹脂(a1)とフェニルホスホン酸類(a2)とを反応させて得られるものである請求項1、2又は3記載の組成物。

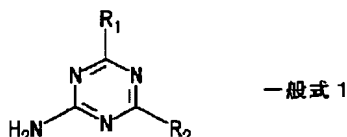
【請求項6】 エポキシ樹脂(a1)が、ビスフェノール型エポキシ樹脂及び/又はノボラック型エポキシ樹脂である請求項5記載の組成物。

【請求項7】 硬化剤(B)が、窒素原子を含有するものである請求項5記載の組成物。

【請求項8】 硬化剤(B)が、グアニジン誘導体である請求項7記載の組成物。

【請求項9】 硬化剤(B)が、フェノール類と、アルデヒド類と、下記一般式1で表される化合物との縮合反応物である請求項7記載の組成物。

【化1】



(式中、R1、R2は、水素原子、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアリル基、エーテル基、エステル基、酸基、不飽和基、シアノ基、又は、アミノ基である。)

【請求項10】 エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)に加え、更に硬化促進剤(D)を含有する請求項1~9の何れか1つに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非ハロゲン化処方(ハロゲンフリー)で難燃性を付与することが可能となり、併せて耐熱性および耐湿性にも優れた硬化物が得られることから、封止材料・積層板・塗料などの各種用途、特に電気用電子途である封止材料および積層板(プリント配線板)に有効な難燃性エポキシ樹脂組成物に関

する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、その優れた密着性、電気特性(絶縁性)ゆえに電気電子材料部品を中心に幅広く使用されている。

【0003】これら電気電子材料部品は、ガラスエポキシ積層板やIC封止材に代表される様に高い難燃性(UL: V-0)が求められる為、通常ハロゲン化されたエポキシ樹脂が用いられている。例えば、ガラスエポキシ積層板では、難燃化されたFR-4グレードとして、一般に臭素で置換されたエポキシ樹脂を主原料成分とし、これに種々のエポキシ樹脂を混合したエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤とを配合して用いられている。

【0004】ところが近年、ダイオキシシンに代表されるような有機ハロゲン物質の毒性が大きな問題となっており、ICパッケージにおける高温時のハロゲン解離による電気的な長期信頼性への悪影響などから、ハロゲンの使用量を低減するか、ハロゲンに代替できる他化合物を使用した難燃剤、あるいは他の難燃処方が強く求められている。

【0005】この様なハロゲンによる難燃処方に代わる技術として、例えば、リン系化合物などの難燃剤を添加する方法知られており、また、特開昭63-3016号公報には、主剤として用いられるエポキシ樹脂として、リン酸エステルと臭素化エポキシ樹脂の反応物を用いる技術が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、リン系化合物を難燃剤として添加する方法は、難燃効果は良好であるものの、架橋密度の低下およびリン系化合物の可塑効果による極端な耐熱性の低下を招くなどの基本特性に劣るものであった。

【0007】一方、特開昭63-3016号公報記載のリン酸エステルと臭素化エポキシ樹脂の反応物を用いる方法は、硬化物特性において耐湿性および耐熱性が著しく劣るという課題を有していた。

【0008】本発明が解決しようとする課題は、ハロゲンに代わる難燃処方として、難燃性に優れると共に、耐湿性及び耐熱性という硬化物性能に優れた難燃性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、エポキシ樹脂とフェニルホスホン酸類とを反応させて得られるリン原子含有エポキシ樹脂を主剤として使用することにより、優れた難燃効果を発現できると共に、リン含有エポキシ樹脂における欠点とされた耐湿性、耐熱性の低下を改善できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、フェニルホスホン酸エステル構造を分子構造中に有するエポキシ樹脂(A)と、

硬化剤(B)とを必須成分とすることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法で用いられる、エポキシ樹脂(A)は、その分子構造中にフェニルホスホン酸エステル構造を有するものであり、これにより上記した難燃性、耐湿性及び耐熱性を兼備させることができる。

【0012】即ち、エポキシ樹脂構造中の一部に当該構造を導入することにより、耐熱性を改善できる共に、フェニル基を有することで、従来言われていたリン化合物による耐湿性低下(加水分解による劣化)を改善できる。即ち、電気電子分野では、高温高温処理、煮沸処理、PCT(プレッシャーカークテスト)処理が行われる為、耐湿性と耐熱性(少なくとも処理条件以上のTg)の両面での特性が必要とされているが、従来のエポキシ樹脂とリン酸或いはリン酸エステルとを反応させて得られたエポキシ樹脂は、耐湿性及び耐熱性(Tg)が悪いことから、吸湿後の耐熱性(耐ハンダ性)に問題があり実用化されるまでに至っていなかった。本発明は、エポキシ樹脂構造中に上記フェニルホスホン酸エステル構造を導入することにより、これらの要求特性を初めて満足させることができたものである。

【0013】当該フェニルホスホン酸エステル構造のエポキシ樹脂(A)中の含有量としては、特に制限されないが、リン原子含有量として1~10重量%であることが難燃性、耐湿性及び耐熱性の改善効果が顕著なものとなる点から好ましい。なかでもこれらの効果が顕著になる点から特に1~5重量%の範囲が好ましい。

【0014】本発明で用いるエポキシ樹脂(A)は、エポキシ当量が高い方が、耐熱性や機械強度が良好となるため、エポキシ当量が100~1500g/eq、なかでも、例えば、積層板用途における密着性と耐熱性とのバランスに優れる点から150~500g/eqの範囲がより好ましい。

【0015】この様なエポキシ樹脂(A)は、特にその製法が特定されるものではないが、エポキシ樹脂(a1)とフェニルホスホン酸類(a2)とを反応させて容易に得ることができる。即ち、本発明におけるエポキシ樹脂(A)は、当該反応による生成物が何れも好ましく使用できる。

【0016】ここで、エポキシ樹脂(a1)としては、特に限定されるものではなく、例えばハロゲンフリーの難燃化エポキシ樹脂として使用する場合は、ハロゲン原子非含有のエポキシ樹脂を使用することが好ましい。この場合、通常、エポキシ樹脂はエピクロルヒドリンを反応させて合成することから、エポキシ樹脂中には微量の塩素分が残存することがあるが、この様な塩素分を含んでいてもよいのは勿論のことである。但し、ハロゲンフリーを対象とする場合は当然のことながら、その様な不

純物塩素成分を低減することが好ましく、具体的には塩素量5000ppm以下であることが好ましい。

【0017】また、本発明においては、エポキシ樹脂(a1)としてハロゲン原子を有する場合は、従来よりもそのハロゲン含有量を低減することができる。

【0018】このようなエポキシ樹脂(a1)としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、

【0019】フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールADノボラック樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、

【0020】1, 6-ジグリシジルオキシナフタレン型エポキシ樹脂、1-(2, 7-ジグリシジルオキシナフチル)-1-(2-グリシジルオキシナフチル)メタン、1, 1-ビス(2, 7-ジグリシジルオキシナフチル)メタン、1, 1-ビス(2, 7-ジグリシジルオキシナフチル)-1-フェニルメタン等のナフタレン系エポキシ樹脂、

【0021】シクロヘキセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、トリシクロデセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、シクロペンテンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンのエポキシ化物等の環式脂肪族エポキシ樹脂、

【0022】フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルp-オキシ安息香酸、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジグリシジリアニリン、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、トリグリシジルー-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジリアミン型エポキシ樹脂、

【0023】ジグリシジルヒダントイン、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン等のヒダントイン型エポキシ樹脂、トリアリルイソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂、

【0024】レゾルシノールジグリシジルエーテル、1-6ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、ジメチルビスフェノールCジグリシジルエーテル等の上記以外の2官能性エポキシ樹脂、

【0025】フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2-[4-

(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1, 1-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-[1-[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-[4-[1-[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチル]フェノキシ]-2-プロパノール等の3官能型エポキシ樹脂、

【0026】テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0027】これらのエポキシ樹脂(A)は、その使用にあたって1種類のみ限定されるものではなく、2種類以上を併用してもよい。

【0028】これらのなかでも、特に積層板用途においては、機械強度と密着性に優れる点からビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましく、耐熱性の点からはノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂とノボラック型エポキシ樹脂との混合物が機械強度、密着性および耐熱性の性能バランスに優れる点から好ましい。また、芳香族核を有するエポキシ樹脂であって、かつ、該芳香族核上に置換基としてアルキル基を有していないものが難燃性に優れるため好ましい。また、難燃性に関してはアミン型エポキシ樹脂に代表されるチッソ原子含有のものの方が、リンとの相乗効果から難燃性が得られやすく好ましい。

【0029】また、当該反応において、上記したエポキシ樹脂(a1)と共に、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、P、S e c-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド等の1官能エポキシ樹脂を併用してもよい。

【0030】また、詳述したエポキシ樹脂(a1)は、最終的に得られるエポキシ樹脂(A)のエポキシ当量を後述する適正範囲にできる点からエポキシ当量100~500 g/e qであることが好ましい。

【0031】次に、フェニルホスホン酸類(a2)としては、非ハロゲンのフェニルホスホン酸とその誘導体が挙げられ、例えばフェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、他に誘導体としてフェニルホスホン酸ジメチルエステルに代表されるフェニルホスホン酸エステルなどが挙げられる。

【0032】本発明における、エポキシ樹脂(a1)と、フェニルホスホン酸類(a2)とを反応させる際の反応条件は、例えば必要十分なグラフト化率が得られ、かつゲル化が起こらない様な条件であれば特に制限はな

いが、必要に応じて触媒の存在下、上記原料を20~200℃の温度条件で反応させることが好ましい。

【0033】当該反応においては、無触媒でも反応が進行する場合もあるが、触媒を使用することが好ましい。使用可能な触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、イミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。

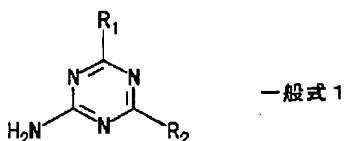
【0034】また、本発明におけるリン含有エポキシ樹脂の製造方法においては、必要に応じて有機溶剤存在下で反応を行ってもよい。使用し得る溶剤としては特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、メトキシプロパノール、メチルセロソルブ、エチルカルビトール、酢酸エチル、キシレン、トルエン、シクロヘキサノール、N、N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【0035】次に、本発明で用いられる硬化剤(B)としては、特に限定されるものではなく一般的なエポキシ樹脂用の硬化剤であればいずれも使用できるが、例えば、ジシアンジアミド等のグアニジン誘導体、グアニジン、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等の潜在性アミン系硬化剤、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類、シクロホスファゼンオリゴマー等の窒素原子を含有する硬化剤、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂等のノボラック樹脂、ポリアミド樹脂、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤、フェノール構造とトリアジン環を有する化合物、フェノール類とトリアジン環との混合物、フェノール類とトリアジン環とアルデヒド類との混合物等が挙げられる。これらの硬化剤は単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

【0036】これらのなかでも特に、難燃効果が相乗的に向上する点から窒素原子を含有するものが好ましく、なかでもジシアンジアミド、および、フェノール構造とトリアジン環を有する化合物が好ましい。また、ジシアンジアミドは更に保存安定性も良好となる。一方、フェノール構造とトリアジン環を有する化合物としては特に制限されるものではないが、フェノール類とアルデヒド類と下記一般式1で表される化合物との縮合物であることが耐熱性及び耐湿性等の硬化物性能および難燃性が著しく良好となる点から好ましい。

【0037】

【化2】



【0038】(式中、R₁、R₂は、水素原子、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、エーテル基、エステル基、酸基、不飽和基、シアノ基、又は、アミノ基である)

【0039】本発明の組成物は、上記したフェニルホスホン酸エステル構造を分子構造中に有するエポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)に加え、更に必要に応じて硬化促進剤(C)を併用することができる。

【0040】使用し得る硬化促進剤(C)としては、具体的には、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられ、これらは単独のみならず2種以上の併用も可能である。

【0041】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物においては、更に溶剤を併用してもよく、特に限定されず、必要に応じて種々のものが使用出来る。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、メトキシプロパノール、メチルセロソルブ、エチルカルビトール、酢酸エチル、キシレン、トルエン、シクロヘキサノール、N、N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられ、これらの溶剤は、適宜に2種または、それ以上の混合溶剤として使用することも可能である。

【0042】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて種々の添加剤、難燃剤、充填剤等を適宜配合することが出来る。

【0043】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、特に用途が制限されるものではないが、難燃性、耐熱性及び耐湿性に優れるという性能から電気積層板、特にガラスエポキシ積層板用として極めて有用である。本発明の組成物から電気積層板を製造する方法としては、例えば、エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、硬化促進剤(C)及び有機溶剤を配合してワニスとし、ガラスクロス等の基板に該ワニスを樹脂量30~70重量%となる割合で含浸してプリプレグとし、次いでこのプリプレグの1~10枚を加熱プレスして得る方法が挙げられる。

【0044】また、本発明の組成物は、硬化剤と組み合わせによって、上記した電気積層板用途の他に、例えば接着剤、注型、塗料等の各種用途に使用できる。即ち、本発明の組成物は、耐熱性に優れた非ハロゲン系の難燃性硬化物を得られることから、封止、塗料などの用途、特にIC封止材用に適し、さらに金属密着性に優れるのでレジストや塗料用途にも適する被覆用エポキシ樹脂組成物を提供することが出来る。

【0045】

【実施例】次に本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明する。尚、例中において「部」および「%」は特に断りのない限りすべて重量基準である。

【0046】合成例1

エポキシ当量が190のビスフェノールA型エポキシ樹脂70部と、エポキシ当量が188のフェノールノボラック型エポキシ樹脂30部とフェニルホスホン酸15部とを触媒存在下で140℃にて5時間反応させて、エポキシ当量350でリン含有量2.5%の目的のエポキシ樹脂を得た。以下、これを樹脂(A-1)と略記する。

【0047】合成例2

エポキシ当量が188のフェノールノボラック型エポキシ樹脂79部とジフェニルホスホン酸21部を触媒存在下で140℃にて5時間反応させて、エポキシ当量310でリン含有量3.0%の目的のエポキシ樹脂を得た。

以下、これを樹脂(A-2)と略記する。

【0048】合成例3

エポキシ当量189のビスフェノールA型エポキシ樹脂100部とモノブチルフォスフェート16部とを触媒存在下で80℃にて5時間反応させて、P含有量2.6%でエポキシ当量が390の目的樹脂を得た。以下、これを樹脂(A-3)と略記する。

【0049】合成例4

エポキシ当量475のビスフェノールA型エポキシ樹脂40部とエポキシ当量189のエポキシ樹脂40部を混合し、エポキシ当量330のエポキシ樹脂を得た。以下これを(A-4)と略記する。

【0050】合成例5

フェノール94部に41.5%ホルマリン29部、およびトリエチルアミン0.47部を加え、80℃にて3時間反応させた。メラミン19部を加えさらに1時間反応させた後、常圧下にて水を除去しながら120℃まで昇温し、温度を保持したまま2時間反応させた。常圧下にて水を除去しながら180℃まで2時間かけて昇温し、次いで減圧下にて未反応のフェノールを除去し、軟化点136℃のフェノール樹脂組成物を得た。以下、これを(C-1)と略記する。

【0051】実施例1~2

合成例1~2で得られたそれぞれの樹脂(A-1)~(A-2)を各別にメチルエチルケトンで溶解させ、次いで予めメチルセロソルブ、ジメチルホルムアミドに溶解させておいた硬化剤ジアンジアミドと硬化促進剤2エチル4メチルイミダゾールを加えて、不揮発分(NV)が5.5%なる混合溶液を調製した。この際の硬化剤の量としてはエポキシ樹脂中のエポキシ基に対して活性水素当量が0.5当量となるような割合にし、また、硬化促進剤量はプリプレグのゲルタイムが170℃で120秒になる割合にした。

【0052】しかるのち、それぞれの混合溶液を用い、基材であるガラスクロスWE-18K-104-BZ2〔日東紡（株）製〕に含浸させ、160℃3分乾燥させて樹脂分40%のプリプレグを作製した。次いで、得られたプリプレグを9枚重ね合わせ、圧力3.9MN/m²、加熱温度170℃、加熱時間120分の条件で硬化させて積層板を作製した。

【0053】得られた各々の積層板について、難燃性、T_g（ガラス転移温度）、ピール強度、曲げ強度の各物性を試験した。その結果を第1表に示す。尚、各試験は以下の方法に従った。

〔難燃性〕 UL規格に準拠

〔T_g（ガラス転移温度）〕 DMA法にて測定。昇温スピード3℃/min

〔ピール強度〕 JIS-K6481に準拠した。

【0054】実施例3

合成例2で得られたそれぞれの樹脂（A-2）を用いて、硬化剤として合成例3で得られたフェノール樹脂（C-1）と硬化促進剤2エチル4メチルイミダゾールを加えて、メチルエチルケトンで不揮発分（NV）が5%なる様に混合溶液を調製した。この際の硬化剤の量としてはエポキシ樹脂中のエポキシ基に対して活性水素当量が1.0当量となるような割合にし、また、硬化促進剤量はプリプレグのゲルタイムが170℃で120秒になる割合にした。

【0055】しかるのち、それぞれの混合溶液を用い、基材であるガラスクロスWE-18K-104-BZ2〔日東紡（株）製〕に含浸させ、160℃3分乾燥させて樹脂分40%のプリプレグを作製した。次いで、得られたプリプレグを9枚重ね合わせ、圧力3.9MN/m

2、加熱温度170℃、加熱時間120分の条件で硬化させて積層板を作製した。

【0056】得られた各々の積層板について、難燃性、T_g（ガラス転移温度）、吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を第1表に示す。尚、各試験は以下の方法に従った。

〔難燃性〕 UL規格に準拠

〔T_g（ガラス転移温度）〕 DMA法にて測定。昇温スピード3℃/min

〔吸水率〕 PCT（プレッシャーコッカー試験）にて121℃/湿度100%で処理した前後の重量変化（wt%）を吸水率として測定。

〔耐ハンダ性〕 常態およびPCT処理後の積層板を260℃のハンダ浴に30秒浸せきさせてその状態変化を以下の基準に従って観察した。

【0057】

◎：外観変化なし。

△：一部ミーズリングあり。

×：フクレ発生。

【0058】比較例1

合成例（A-3）で得られたエポキシ樹脂を用いる以外は、実施例1～2と同様にしてワニス・積層板を作製し、評価を行った。

【0059】比較例2

合成例（A-4）で得られたエポキシ樹脂を用い、更にトリクレジルホスフェート（20部；リン含有量8%）を配合する以外は、実施例1～2と同様にしてワニス・積層板を作製し、評価を行った。

【0060】

【表1】

第1表

	実 施 例			比較例	
	1	2	3	1	2
エポキシ樹脂〔固形分〕					
(A-1) (部)	100	—	—	—	—
(A-2) (部)	—	100	100	—	—
(A-3) (部)	—	—	—	100	—
(A-4) (部)	—	—	—	—	100
トリクレジルホスフェート (部)					20
エポキシ当量	350	310	310	390	330
ジアンジンアミド (部)	3.0	3.4		2.7	3.2
C-1 (部)			38.5		
難燃性 (UL)	94V0	94V0	94V0	94V1	94HB
ガラス転移温度 T _g (°C)	160	170	160	110	90
〔DMA 法〕					
吸水率 PCT121°C/2hr 後	0.90	0.90	0.85	2.50	2.65
耐湿耐ハンダ性 常態	◎	◎	◎	×	×
PCT121°C/2hr 後	◎	◎	◎	×	×

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、ハロゲンに代わる難燃処方として、難燃性に優れると共に、耐湿性及び耐熱性

という硬化物性能に優れた難燃性エポキシ樹脂組成物を提供できる。

【0062】従って、本発明の組成物は、電気電子、接

着剤、注型、塗料等種々の分野に使用出来特に電気絶縁 して有用である。
材料用途である積層板、封止材用途、特に電気積層板と